

21 世纪复旦大学研究生教学用书

高分子光化学原理及应用

(第二版)

李善君	纪才圭	编著
李 樟	程极济	
	于同隐	审订

復旦大學 出版社

内 容 提 要

本书可作为高等院校高分子化学专业、应用化学专业的教材或教学参考书,亦可供有关的科技人员参考阅读。

本书共十章,在介绍光化学和光物理过程的基础理论之后,从反应机理和反应动力学的角度讨论了光聚合反应、光交联反应、光降解反应和光稳定现象,它们在工业上都很重要,其中包括介绍应用广泛的光引发剂和光敏剂的内容。高分子光化学应用的最重要方面,即光敏涂料和制造集成电路及印刷工业上使用的光致抗蚀剂则分别专门列章讨论。对于在这一领域中最重要实验技术——荧光技术也作简要介绍,对光功能高聚物的新进展加以扼要评述。最后介绍蛋白质、核酸等生物大分子的光化学。

编辑出版说明

21 世纪,随着科学技术的突飞猛进和知识经济的迅速发展,世界将发生深刻变化,国际间的竞争日趋激烈,高层次人才的教育正面临空前的发展机遇与巨大挑战。

研究生教育是教育结构中最高层次的教育,肩负着为国家现代化建设培养高素质、高层次创造性人才的重任,是我国增强综合国力、增强国际竞争力的重要支撑。为了提高研究生的培养质量和研究生教学的整体水平,必须加强研究生的教材建设,更新教学内容,把创新能力和创新精神的培养放到突出位置上,必须建立适应新的教学和科研要求的有复旦特色的研究生教学用书。“21 世纪复旦大学研究生教学用书”正是为适应这一新形势而编辑出版的。

“21 世纪复旦大学研究生教学用书”分文科、理科和医科三大类,主要出版硕士研究生学位基础课和学位专业课的教材,同时酌情出版一些使用面广、质量较高的选修课及博士研究生学位基础课教材。这些教材除可作为相关学科的研究生教学用书外,还可供有关学者和人员参考。

收入“21 世纪复旦大学研究生教学用书”的教材,大都是作者在编写成讲义后,经过多年教学实践、反复修改后才定稿的。这些作者大都治学严谨,教学实践经验丰富,教学效果也比较显著。由于我们对编辑工作尚缺乏经验,不足之处,敬请读者指正,以便我们在将来再版时加以更正和提高。

复旦大学研究生院

2001 年 3 月

前 言

高分子光化学近年来有飞速的发展,已成为理论上和应用上重要的学科。关于有机物光化学的研究,有很长久的历史,早已成为有机化学中的重要部分,例如有机物的光化学理论和光化学反应在合成中的应用等。高分子光化学充分应用了有机光化学的成就,加上高分子化合物的特点,例如光聚合、光交联等方面,使之更具有实用价值,并为研究天然的生物高分子打下基础。

另一方面,高分子光化学的研究,与光物理密切相关。且不说现在常用的各种光谱,如红外、紫外等,都是研究分子结构的重要工具;近年来发展的荧光光谱,更是研究高分子的分子运动、能量转换的必要工具,此外还用于研究聚合物的结晶动力学、聚合物的相容性等方面,在理论研究中非常重要。

高分子光化学和光物理的领域,除上述的光聚合、光交联、荧光现象外,其他如光降解、光导以及高分子的光稳定性和高聚物对光的响应等,在过去的20年中,也有很快的发展,到现在更是高技术研究的一个中心。这些领域的研究成果,在工业上受到高度的重视。例如在光聚合、光交联的研究中,找出了新的光引发剂、光敏剂,导致光固化树脂、胶粘剂、油墨等重要工业产品的出现。同时由于研究了高分子的光反应,使具有光功能的聚合物不断涌现。

感光性高分子在功能高分子中是用途最广的一种,最近不但在成像材料,如照相、复印、印刷、集成电路中获得重要的应用,其他在塑料、纤维、医疗、生物化学等方面,也都取得重要的地位。

但是对这些领域,高分子和材料科学工作者多数还不是很熟悉。复旦大学高分子化学与物理专业从1984年起,由李善君开设《高分子光化学原理及应用》这一门研究生课,目的就是想填补这个空白,系统地介绍高聚物的光化学和光物理过程,以及它们在研究高分子的结构

与性能中的应用。经过几年的实践,教学效果良好,现撰写成书由复旦大学出版社出版。由于这一领域的发展迅速,这本书只包括高分子光化学和光物理的主要理论及其应用,目的是使广大读者对这方面的发展有初步的了解。

本书的第一、二两章介绍了光化学和光物理的基础理论;第三章和第四章讨论光聚合和光交联,包括用得很多的光引发剂和光敏剂的重要方面,它们是从机理和动力学的角度来撰写的;其中最重要的应用,即光敏涂料和制造集成电路及印刷用的光刻胶,列为第五章和第六章;第七章是聚合物的光降解和对光的稳定性,这两者在工业上都很重要;第八章简明扼要地介绍光化学和光物理中最复杂和最深奥的一部分,即荧光技术;第九章简单介绍光功能高聚物的新发展;最后一章是生物高分子的光化学。

李善君撰写了第2、3、4、5、7章,纪才圭撰写了第1、6、9章,李樟和复旦大学生命科学院的程极济分别撰写了第8章和第10章。

本书有三个目的:①为高分子化学工作者增添一些高分子光化学的知识;②为材料科学工作者提供关于高聚物光化学过程的知识;③为应用化学工作者指出解决问题的基础,例如在研究太阳能的利用时,必须了解材料的光稳定性是一个限制因素;反过来,又为他们的研究提供途径,如植物光合成的模拟等。

本书的读者对象是高等院校高分子化学与物理专业、材料科学专业和应用化学专业的高年级学生和研究生,也适合有关工业部门技术人员作参考。

由于本书是几位作者分别撰写的,文体和详略不完全一致,其中不免有重复和错误,请读者不吝指正。

于同隐

再 版 前 言

自 1993 年出版此书后,受到了广大读者厚爱,在复旦大学高分子科学系的研究生教学中,我们始终以此书为教材。据了解,也有一些兄弟院校将此书选作教科书或教学参考书,一些技术领域中的同行还把它视为工作中的基础参考读物。经过几年教学实践,尤其是迅速发展的高分子光化学和光物理的研究工作,使我们感到很有必要尽快对初版加以修订、充实、再版。再版中,对原理部分未作改动,在应用部分删去了较陈旧的内容,补充了一些新的研究成果,尤其是增加了激光在光引发、光交联中的作用,耐高温的聚酰亚胺光致抗蚀剂,新型的光导电高分子以及用光致发光技术研究多组分聚合物体系的相容和络合等,相应地在参考文献中作了较多的删除和一定数量的补充。

随着高分子光化学科学的迅速发展和丰硕的研究成果不断涌现,其应用日趋广泛,而著者水平有限,书中错误和不足之处实属难免,恳请读者不吝指教。

编者

2003 年 2 月

目 录

第一章 光化学原理

1.1	光的吸收	1
1.2	激发态	2
1.2.1	电子跃迁	2
1.2.2	多重态	7
1.2.3	激发态的静态性质	8
1.2.4	$n\pi^*$ 和 $\pi\pi^*$ 态的鉴别	11
1.2.5	选择定则	12
1.3	激发能的耗散	15
1.3.1	Jablonsky 图	15
1.3.2	延迟荧光	17
1.4	荧光光谱	19
1.4.1	发射光谱与激发光谱	19
1.4.2	发射光谱与吸收光谱的镜像关系	20
1.4.3	荧光寿命(激发单线态寿命)及测定	21
1.5	量子效率及其影响因素	27
1.5.1	量子效率	27
1.5.2	影响荧光和磷光的分子结构及环境因素	32
1.6	激发态的猝灭	35
1.6.1	猝灭作用和猝灭剂	35
1.6.2	猝灭理论	36
1.7	能量转移	42
1.7.1	能量转移机理	43
1.7.2	Förster 理论	46
1.7.3	各种形式的能量转移	50

1.7.4	光敏和猝灭	53
1.8	激基缔合物和激基复合物	54
1.8.1	激基缔合物	54
1.8.2	分子内激基缔合物	59
1.8.3	激基复合物	60
1.8.4	形成激基缔合物的活化能 ΔE 及热焓 ΔH° 的测定	62
	参考文献	65

第二章 高分子光物理

2.1	引言	66
2.2	聚合物中的激基缔合物和激基复合物	67
2.2.1	聚合物中激基缔合物的三种形成方式	67
2.2.2	聚合物中分子内激基缔合物的时间分辨荧光光谱研究	70
2.2.3	固相中聚合物的激基缔合物	72
2.2.4	三线态激基缔合物	75
2.2.5	聚合物中的激基复合物	75
2.2.6	影响聚合物中激基缔合物的因素	76
2.3	聚合物中的能量转移与迁移	84
2.3.1	一般介绍	84
2.3.2	聚合物中的能量转移	86
2.3.3	聚合物中的能量迁移	90
2.3.4	影响聚合物体系中能量传递的因素	96
2.3.5	聚合物中能量传递的研究方法	97
	参考文献	101

第三章 光 聚 合

3.1	引言	103
3.2	单体	104
3.3	光引发自由基聚合	106
3.3.1	单体直接光解引发聚合	107
3.3.2	光活性分子引发光聚合	108
3.3.3	光激发电荷转移复合物引发聚合	110

3.4	光引发剂和光敏剂	112
3.4.1	光引发剂	119
3.4.2	光敏剂	129
3.5	光引发阳离子聚合	140
3.6	局部化学聚合	148
3.7	激光引发聚合	153
	参考文献	159

第四章 光交联反应

4.1	引言	161
4.2	链聚合过程的光交联反应	162
4.3	非链聚合过程的光交联反应	171
4.4	聚合物物理性质对光交联反应的影响	179
4.5	激光光交联反应	184
4.6	光交联合成半互穿和互穿聚合物网络	188
4.6.1	光交联合成半互穿聚合物网络	188
4.6.2	光交联合成互穿聚合物网络	193
4.7	太阳光交联合成半互穿和互穿聚合物网络	195
4.7.1	丙烯酸酯-PMMA 体系	196
4.7.2	丙烯酸酯-SBS 体系	198
	参考文献	199

第五章 光敏涂料

5.1	引言	200
5.2	树脂	201
5.2.1	环氧树脂	202
5.2.2	不饱和聚酯	204
5.2.3	聚氨酯	205
5.2.4	聚醚	206
5.2.5	硫醇/烯烃体系	206
5.3	稀释剂	207

5.3.1	单体	207
5.3.2	增塑性稀释剂	215
5.4	光敏涂料的组成与性能	216
5.4.1	涂膜的表面缺陷与流平性	216
5.4.2	力学性能	217
5.4.3	化学稳定性	218
5.4.4	光泽	218
5.4.5	粘结力	219
5.4.6	光敏涂料的着色	221
5.5	光敏涂料的固化反应及其影响因素	222
5.5.1	光源	223
5.5.2	光引发剂/光敏剂和涂层厚度的关系	223
5.5.3	气氛	224
5.5.4	底基	227
5.5.5	温度	227
5.6	配方举例	228
	参考文献	232

第六章 光致抗蚀剂

6.1	引言	234
6.2	紫外光光致抗蚀剂	236
6.2.1	负性光致抗蚀剂	236
6.2.2	正性光致抗蚀剂	250
6.2.3	光刻工艺	255
6.3	深紫外光致抗蚀剂	257
6.4	电子束和 X 射线抗蚀剂	260
6.4.1	聚甲基丙烯酸酯类	262
6.4.2	聚烯砜	264
6.4.3	环氧抗蚀剂	265
6.4.4	有机硅聚合物	265
6.5	干膜式光致抗蚀剂	267
6.5.1	溶剂显影型	267

6.5.2 剥离热显影型	268
6.6 光敏聚酰亚胺光致抗蚀剂	269
参考文献	272

第七章 聚合物光降解和光稳定

7.1 引言	274
7.2 太阳辐射	275
7.3 光吸收和量子效率	277
7.4 聚合物光化学过程的一般引发机理	280
7.5 无氧气时的光降解	282
7.6 光氧化	287
7.6.1 自动氧化	287
7.6.2 聚合物的光敏降解	293
7.6.3 单线态氧光氧化降解	296
7.7 光稳定剂	300
7.7.1 光屏蔽剂	302
7.7.2 激发态猝灭剂	307
7.7.3 紫外光抗氧剂	308
7.7.4 聚合物型光稳定剂	311
7.8 具有预期寿命的高聚物	314
参考文献	317

第八章 光致发光在聚合物研究中的应用

8.1 引言	319
8.1.1 光致发光技术的特点	319
8.1.2 发色团与聚合物分子的关系	320
8.1.3 光致发光技术涉及的光谱和过程	325
8.2 聚合物结构研究	329
8.2.1 聚合物鉴定	329
8.2.2 共聚物序列分布	332
8.2.3 聚合物的构型	335

8.2.4	聚合物的取向	335
8.3	聚合物相容性研究	337
8.3.1	一般介绍	337
8.3.2	本体中聚合物相容性	338
8.3.3	多组分聚合物体系中氢键导致的相容和络合	344
8.3.4	相分离	346
8.3.5	溶度参数	347
8.4	聚合物溶液中的分子运动和构象	351
8.4.1	溶液中的分子旋转运动	351
8.4.2	链环化	356
8.4.3	聚电解质在水溶液中的构象	358
8.5	固相聚合物中的分子运动	363
8.5.1	分子运动和自由体积	363
8.5.2	主链上链段松弛运动	365
8.5.3	次级松弛运动	369
8.6	反应机理的研究	372
8.6.1	引发机理	372
8.6.2	聚合动力学	373
8.6.3	聚合物光氧化机理	374
	参考文献	376

第九章 光功能高分子

9.1	太阳能的化学转换	378
9.1.1	均相体系的光电子转移反应	378
9.1.2	非均相体系的光电子转移反应	380
9.2	光导电高分子	388
9.2.1	光导电性的表征	390
9.2.2	聚乙烯吡啶及改性聚乙烯吡啶的光导电性	391
9.2.3	载流子的产生和迁移机理	397
9.2.4	含 C ₆₀ 聚合物的光导性能	399
9.3	光致变色功能高分子	399
9.3.1	含偶氮苯的光致变色功能高分子	399

9.3.2	含螺苯并吡喃的光致变色功能高分子	403
9.3.3	光致变色功能高分子的光力学现象	408
9.3.4	光致变色液晶高分子	410
9.4	共轭聚合物的电致发光材料	412
	参考文献	414

第十章 生物高分子的光化学

10.1	蛋白质与酶的光化学	415
10.1.1	紫外光对氨基酸与蛋白质的一般作用	416
10.1.2	紫外光对酶的失活作用	420
10.1.3	用闪光光解方法研究紫外光对酶失活的光化学	423
10.1.4	用脉冲激光研究氨基酸与蛋白质的光化学	426
10.1.5	色氨酸的光生物学	435
10.2	核酸的光化学	438
10.2.1	引言	438
10.2.2	核酸的光化学敏感性	440
10.2.3	核酸的光产物——光水合物与光加合物	443
10.2.4	核酸的光产物——环丁烷二聚体	446
10.2.5	紫外光引起的蛋白质与 DNA 的交联作用	452
10.2.6	核酸的光敏化反应	456
10.2.7	用脉冲激光研究核酸的光化学	461
	参考文献	464

第一章 光化学原理

许多物质分子吸收紫外光后,可以从基态跃迁到激发态。激发态分子富有能量,容易引起各种变化:一种是化学变化,包括高分子的光化学反应;另一种是物理变化,包括发出荧光和磷光,运用适当的装置可以得到相应的荧光光谱和磷光光谱。此外,激发态的能量也可能被猝灭,或者在分子内和分子间转移,还可能发生激发态分子与基态分子间作用,形成激基复合物。这些现象日益引起人们重视,在高分子领域中已成为研究高分子的结构和性能以及高分子化学反应的一个重要方面,尤其是荧光光谱和磷光光谱以及荧光的衰减动力学已成为研究工作中的重要手段。在这一章中将围绕激发态的产生和各种激发态的性质展开讨论,主要介绍光化学的基础理论。高分子的各种光化学反应以及光物理现象在分子结构、性能研究中的应用将在以后各章中分别叙述。

1.1 光的吸收

光是电磁辐射的一种形式,可用波长(λ)或频率(ν)表征,两者关系是:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中, c 是光速,数值约为 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

当光照射物质时,可能没有被吸收,也可能部分或全部被吸收,后一种情况下,光能量在吸收过程中向物质分子转移。光的能量以光子为单位,一个光子的能量可用式(1-2)表示:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中, E 是能量, h 是 Plank 常数, 等于 $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

在光化学中常用另一种能量单位, 叫 Einstein, 它是指特定波长的 1 摩尔光子的能量。它与波长的关系见式(1-3)

$$1\text{Einstein} = \tilde{N} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24 \times 10^3}{\lambda} \text{ eV} \quad (1-3)$$

式中, \tilde{N} 为 Avogadro 常数, 等于 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; λ 的单位为 nm。若 $\lambda = 300 \text{ nm}$, 则

$$1\text{Einstein} = 4.1 \text{ eV}$$

在正常情况下, 化合物的吸收特性可用 Beer-Lambert 公式(1-4)表示:

$$I = I_0 10^{-\epsilon Cl} \quad (1-4)$$

$$\text{或 } \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl$$

式中, I_0 为单色光的发射强度; I 为透射光强度; C 为试样的浓度; l 为通过样品的光程长度; ϵ 为摩尔吸光系数, 是一个与化合物和波长有关的特征常数。

另一种表示吸收强度的量是振子强度 f , 它可从光谱中求得:

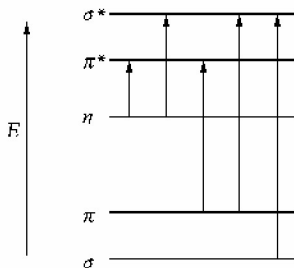
$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu \quad (1-5)$$

振子强度与吸光系数之间的主要差别是前者测量整个吸收范围的积分强度, 后者是单一波长的吸收强度。

1.2 激发态

1.2.1 电子跃迁

光子被分子的发色团(指分子中吸收光的那些基团或键)吸收后, 它的能量转移给了分子, 随之引起分子的电子结构的改变, 产生如图 1.1 所示的各种电子跃迁类型, 其中最重要的是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。



1.1 有机分子中各种可能的电子跃迁类型

电子跃迁可用分子轨道的概念说明。按分子轨道理论,当两个原子结合形成一个分子时,参与成键的两个电子不是各自定域于自己的原子上,而是在两个原子周围的整个分子轨道上运动。分子轨道有成键轨道和反键轨道之分。在基态,每个成键轨道上有两个自旋相反的电子。单键的成键轨道是 σ 轨道;在双键的成键轨道中,除了 σ 轨道外,还有能级较高的 π 轨道。分子一旦吸收光子能量,成键轨道的一个电子就跃迁至反键轨道 σ^* 或 π^* 。含有羰基或杂原子的化合物中,孤对电子所处的非键轨道(或称 n 轨道)上的电子也可以吸收光子能量向反键轨道跃迁。以甲醛为例,在基态时有下列的电子构型。

$$\psi_{\text{CH}_2=\text{O}} = (1s_{\text{O}})^2(1s_{\text{C}})^2(s_{\text{O}})^2(\sigma_{\text{CH}})^2(\sigma_{\text{CH}})^2(\sigma_{\text{CO}})^2(\pi_{\text{CO}})^2(n_{\text{O}})^2(\pi_{\text{CO}}^*)$$

式中 s_{O} 指氧的 s 轨道, s_{C} 指碳的 s 轨道,其余类推。一般只是分子轨道中能量最高的 1~2 个轨道参与光(或光化学)过程,因此可忽略低能量的分子轨道,故甲醛的基态分子构型可写为:

$$\psi_{\text{CH}_2=\text{O}} = K(\pi_{\text{CO}})^2(n_{\text{O}})^2 \quad (1-6)$$

同理乙烯的基态电子构型可写为:

$$\psi_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} = K(\pi_{\text{CC}})^2 \quad (1-7)$$

电子跃迁通常能在紫外吸收光谱中观察到,吸收光的波长位置和强度与电子结构有关。含 $\text{C}=\text{C}$ 键的化合物如乙烯,吸收 137.5~200 nm 的光子,电子从 π 轨道跃升至 π^* 轨道,产生所谓 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,形成的

激发态叫 $\pi\pi^*$ 态。含共轭双键的化合物如丁二烯,因 π 和 π^* 轨道分别重新组合,使最高占有轨道和最低未占轨道间能隙缩小,跃迁能量降低,如图 1.2 所示。

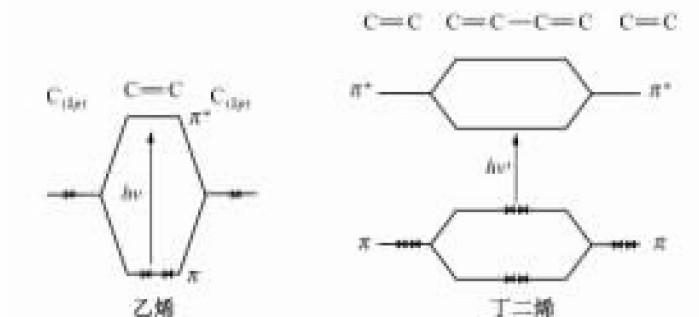


图 1.2 乙烯和丁二烯轨道能量

根据分子轨道理论近似计算,随共轭双键数增加,最高占有轨道和最低未占轨道间能隙随之缩小,因而在紫外光谱中最大吸收的波长 λ_{\max} 不断移向长波处,如图 1.3 所示,对于各种多烯烃,随分子中共轭双

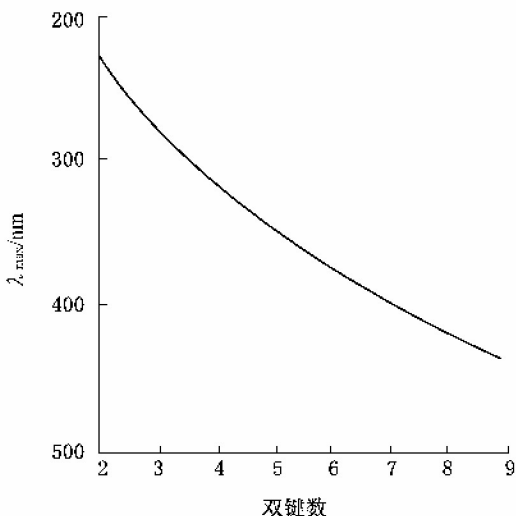


图 1.3 α, ω -二甲基多烯烃中最低能量跃迁的最大吸收波长